

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—69185

⑬Int. Cl.²
C 08 J 7/14

識別記号 ⑭日本分類
25(5) K 111

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)6月2日
7415—4F

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑯親水性医療用硬質プラスチック成型品の製造
方法

藤沢市辻堂7053

⑰発明者 大島康一

横浜市金沢区朝比奈667番8号

⑱特 願 昭52—137093

⑲出 願 昭52(1977)11月15日

⑳発明者 辻堯

㉑出願人 日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号

明 細 書

1. 発明の名称 親水性医療用硬質プラスチック
成型品の製造方法

2. 特許請求の範囲

1～20%の共役二重結合を含有する硬質プラスチック成型品の表面を硫酸と接触させて硫酸化又はスルホン化することを特徴とする親水性医療用硬質プラスチック成型品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

従来、医療用に使用されるプラスチックの大部分は親油性であり、水、血液などのぬれが悪い。又、例外的な親水性プラスチックとしてはポリビニールアルコール・アルデヒド化物(ポバールと呼ばれる)があるが軟質である。可塑剤で可塑化したポリ塩化ビニル樹脂もやゝ親水性があるが、これも軟質である。

非親水性プラスチックは、医療用途に於て好ましい点もあるが、血液とのぬれが重要な部材、例えば回転円板型人工肺の円板や毛細管など、また水蒸気の凝集によるくもりで内部透過性が失わ

れて困る用途、例えば、血液を保温して循環する各種の人工臓器及び治療器用ケースなどの場合では、親水性が強く要請され、更にこれらの用途では成型上軟質では困る場合が通例である。親水性ポリマーは数多くあるが、多くは水溶性であり、これらを架橋によつて非水溶性にしたもの、例えばポリメタクリル酸ヒドロキシアルキルなどは、常態では硬質であるが、水に接触することにより水を吸収し軟化し、強度が著しく低下する。また、親水性のモノマーと親油性の硬質プラスチックを形成するモノマーとの共重合或は親水性ポリマーと親油性硬質プラスチックとのブレンドなども考へられるが、これらの均質に分散された親水性基を持つポリマーは、充分なる親水性を示す量の親水性基を導入した場合、水との接触によつて膨潤し、強度が低下し、前記の如き用途には使用し得なくなるという問題がある。

本発明者等はこれらの用途に使用し得るプラスチックを種々探索した結果、これらプラスチックにより成型されたものの表面に硫酸基或はス

ルホン酸基を導入することにより、親水化することにより目的が達成されることを見出した。

すなわち本発明は、二重結合を含んだ硬質プラスチックの表面を硫酸化、あるいはスルホン化することにより、実用上充分な親水性を有する成型品を製造する方法である。この親水化に必要な二重結合の量としては、共役二重結合を有する単量体に換算して1モル%以上、好ましくは2モル%以上がよく、また、この量が過剰であると、生成した重合体が柔軟であるため、軟質状の成型品となつてしまい、本発明の用途に適さなくなるので、その量は共役二重結合を有する単量体に換算して20モル%以下でなければならない。

本発明の実施し得る具体的な共役二重結合を有する硬質プラスチックとしては、ポリブタジエン-スチレングラフト重合物、ポリブタジエン-スチレン・アクリロニトリルグラフト重合物、スチレン・ブタジエン共重合体-スチレングラフト重合物、スチレン・ブタジエン共重合体-スチレン・アクリロニトリルグラフト重合物、スチレン

- 3 -

クロルスルホン酸中に浸漬することによりすることができ、これらによる処理後は水洗するだけでも良く、場合により、アルカリで中和してこれらの酸の塩としても良い。

実施例 1.

ポリブタジエン10重量部にアクリロニトリル20重量部、スチレン70重量部をグラフトした重合物を板状に2枚成型し、洗浄後、そのうちの1枚を乾燥し、40℃の98%硫酸に20分間浸漬し、後、水洗いした。

この処理した試片と、未処理のものを蒸留水に各々浸し、静かに引き上げた。未処理の試片の表面には水滴がわずかに付着しているのみであつたが、処理したものは全面に水が膜状に付着していた。

実施例 2.

スチレン25重量%とブタジエン75重量%の共重合体5重量部にスチレン95重量部をグラフト重合した重合物を板状に2枚成型し、洗浄後、その1枚を乾燥し、常温のクロルスルホン酸中に

- 5 -

特開 昭54-69185(2)

ブタジエン共重合体-スチレン・メタクリル酸メチルグラフト重合物、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体-アクリロニトリル・アクリル酸エステルグラフト重合物、ブタジエン・アクリロニトリル・スチレン共重合物、ブタジエン・スチレン共重合物、ブタジエン・メタアクリル酸メチル共重合物、イソブレン・アクリロニトリル・スチレン共重合物、イソブレン・スチレン共重合物、1,3-ペンタジエン・スチレン共重合物、1,3-ペンタジエン・スチレン・アクリロニトリル共重合物などがあげられる。

本発明に於ける硫酸化の反応は成型した二重結合を有する硬質プラスチックを常温乃至そのプラスチックの処理条件下で変形しない温度に加熱した濃硫酸中に浸漬することによりなされる。また発煙硫酸を使用することもできる。前記の際無水クロム酸を併用することにより硫酸濃度を減らして行うことも可能である。また、スルホン化の反応は、成型した二重結合を有する硬質プラスチックを50℃以下に於て、発煙硫酸、或は

- 4 -

10分間浸漬し、後、水洗いし、苛性ソーダの5%水溶液に浸して中和し、更に水洗いを行つた。

この処理を行つた試片と未処理の試片を蒸留水に各々浸漬し、静かに両者を引き上げた。未処理の試片の表面には水滴がわずかに付着しているのみであつたが、処理した試片には全面に水が膜状に付着していた。

特 許 出 願 人 日本ゼオン株式会社

- 6 -